

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 156803 —

KLASSE 12 g.

AUSGEGEBEN DEN 1. DEZEMBER 1904.

FARBWERKE FORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Verfahren zur Darstellung von 1·4-Diamidoanthrachinon bzw. 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. Mai 1904 ab.

In den Patentschriften 125391 und 135561 ist gezeigt, daß das 1·4-Diamidoanthrachinon dadurch erhalten wird, daß man Acetyl- α -amidoanthrachinon nitrirt, die so dargestellte Acetylverbindung durch Verseifen der Acetylgruppe in p-Nitroamidoanthrachinon überführt und dieses schließlich reduziert.

Dasselbe Verfahren läßt sich nach den Patenten 127780 und 143804 auf die Diacetyl-derivate der 1·5- und 1·8-Diamidoanthrachinone übertragen und liefert als Endprodukte der Reaktion ein und dasselbe 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon.

Es wurde nun gefunden, daß 1·4-Diamidoanthrachinon und 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon auch erhalten werden, wenn man die von dem α -Monoamidoanthrachinon bzw. von dem 1·5- oder 1·8-Diamidoanthrachinon sich ableitenden Nitramine nitrirt und die gewonnenen p-Nitronitramine mit reduzierenden Mitteln behandelt. Dies war nicht vor auszusehen. Denn es ist bekannt, daß die einfachen Nitramine der Benzolreihe, die sogenannten Diazobenzolsäuren, sich äußerst leicht in o-Nitraniline umwandeln, so daß die Möglichkeit der Gewinnung von p-Nitroderivaten auf diesem einfachen Wege beinahe ausgeschlossen erscheinen mußte. Zudem konnte nicht von vornherein angenommen werden, daß die Nitramine der Anthrachinonreihe sich so einfach darstellen lassen und so beständige Körper sein würden, deren technische Verwendung leicht möglich ist. Auffallenderweise entstehen sie z. B. voll-

kommen glatt, wenn man die Diazoniumsalze der genannten α -Amidoanthrachinone in wäßriger Lösung mit unterchlorigsauren Salzen behandelt, während nach Th. Zincke und A. Kuchenbecker (Ann. 330, 28) aus p-Nitrodiazobenzolchlorid unter denselben Umständen lediglich p-Dinitroazobenzol gewonnen wird. Andere beständige und keine Sulfo-

gruppen enthaltende Diazoniumsalze sind aber von diesen Autoren auf ihr Verhalten gegen unterchlorigsaure Salze nicht untersucht worden. Nitronitramine der Anthrachinonreihe sollen wohl nach Patent 146848 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amidoanthrachinone gebildet werden. Es ist indessen dort angegeben, daß bei Anwendung von 1·5-Diamidoanthrachinon z. B. zunächst vier Nitrogruppen in den Anthrachinonkern eintreten und die Nitraminbildung erst bei Vorhandensein von einem weiteren Überschuß von Salpetersäure stattfindet, so daß in diesem Falle nur ein Tetranitro-1·5-dinitramin erhalten werden kann. Einfache p-Nitronitramine waren bisher nicht bekannt.

Beispiel I.

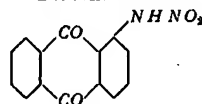
1·4-Diamidoanthrachinon.

Zu einer etwa 5prozentigen Lösung von Anthrachinon- α -diazoniumsulfat läßt man eine etwa 6 Prozent wirksames Chlor enthaltende Lösung von unterchlorigsaurem Natron so lange unter Eiskühlung zufließen, bis ein Überschuß vorhanden ist. Die Lösung er-

starzt dabei allmählich zu einem Brei von kleinen, eigelb gefärbten Nadeln, dem Natronsalz vom α -Nitramin. Dieses wird abfiltriert, in Wasser gelöst und das Nitramin aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure als hellgelber Niederschlag gefällt. Zur völligen Reinigung kann es aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert werden und wird so in gelben, bei 193° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten. Es ist auch in kochendem Wasser ganz unlöslich und nur wenig löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb. Das Natronsalz ist tiefer gefärbt als die freie Säure und wird aus der wäßrigen Lösung durch einen Überschuß von Natronlauge gefällt. Durch Behandeln mit Schwefelnatrium wird α -Amidoanthrachinon zurückgebildet.

Analyse vom Nitramin.

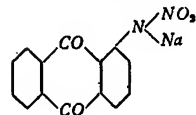
Berechnet für: Gefunden:



C	62,68	62,68
H	2,98	3,09
N	10,44	10,46

Analyse vom Natronsalz.

Berechnet für: Gefunden:



C	57,93	57,40
H	2,04	2,54
N	9,65	9,61
Na	7,93	7,56

Das Salz verlor bei 150° 17,8 Prozent Wasser; berechnet für $3\frac{1}{2}$ aq 17,84 Prozent.

Zur Überführung in das p-Nitroderivat wird das Nitramin in die 5fache Menge Salpetersäure von 1,5 spez. Gewicht bei etwa 0° eingetragen und die Mischung etwa 1 Stunde bei dieser Temperatur stehen gelassen. Die Masse wird dann auf Eis gegossen, der abgeschiedene hellbraune Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Das so dargestellte p-Nitronitraminoanthrachinon ist ein hellbraunes, kristallinisches Pulver, das bei etwa 117° verpufft. Es ist in Wasser ganz unlöslich und in den meisten indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

In Natronlauge löst es sich mit brauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner

Farbe. Durch Behandeln mit reduzierenden Mitteln gibt es das in der Patentschrift 135561 beschriebene 1.4-Diamidoanthrachinon. Dieses entsteht z. B. direkt, wenn man das p-Nitronitramin mit der 5fachen Menge Schwefelnatrium, das in der doppelten Menge Wasser gelöst ist, auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung färbt sich zuerst braun, dann grün und schließlich violett, wobei das Diamidoanthrachinon sich als violetter Niederschlag abscheidet.

Beispiel II.

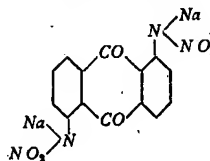
1.4.5.8-Tetramidoanthrachinon.

Das Anthrachinon-1.5-dinitramin wird in derselben Weise dargestellt wie das entsprechende Derivat vom α -Monoamidoanthrachinon. Das Natronsalz kristallisiert in goldgelben Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Verlust von Kristallwasser zunächst rot färben und dann unter starkem Aufblähen in einer an das Rhodanquecksilber erinnernden Weise plötzlich zersetzen. Das aus der wäßrigen Lösung des Natronsalzes durch Kohlensäure oder stärkere Säuren abgeschiedene Dinitramin verpufft bei 203° .

Analyse vom Natronsalz

(bei 150° getrocknet).

Berechnet für: Gefunden:



N	14,51	14,49
Na	12,03	11,74

Die Nitrierung vom 1.5-Dinitramin geschieht ebenfalls wie oben beschrieben. Das 4.8-Dinitro-1.5-dinitramin ist ein kristallinisches, hellbraunes Pulver, daß bei 134° ziemlich lebhaft verpufft. Es ist unlöslich in Wasser und in den meisten indifferenten Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Auch in konzentrierter Schwefelsäure ist es verhältnismäßig schwer löslich mit roter Farbe. Durch Reduktion mit Schwefelnatrium wird es in das durch die blaue Farbe der Acetonlösung besonders charakterisierte 1.4.5.8-Tetramidoanthrachinon übergeführt.

In ähnlicher Weise werden die entsprechenden Derivate vom 1.8-Diamidoanthrachinon erhalten.

Zur Darstellung der Nitramine können selbstverständlich an Stelle der unterchlorigsauren Salze auch andere Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium, angewendet werden. Man kann auch vor der

Oxydation die Diazoniumsalze durch Behandeln mit Alkalien in n- oder i-Diazotate umwandeln.

PATENT-ANSPRUCH:

5

Verfahren zur Darstellung von 1·4-Diamidoanthrachinon bzw. 1·4·5·8-Tetra-

tramidoanthrachinon, dadurch gekennzeichnet, daß man Diazoderivate vom α -Monoamidoanthrachinon bzw. 1·5- oder 1·8-10 Diamidoanthrachinon zu Nitraminen oxydiert, diese nitriert und die gewonnenen p-Nitronitramine mit reduzierenden Mitteln behandelt.